

Преобразование пробы при двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи для атомно-абсорбционной спектроскопии

Ю.А. Захаров^{*1}, Д.С. Ирисов¹, Р.Р. Хайбуллин¹, И.В. Чистяков²

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Российская Федерация,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

¹ООО «Амзонд», Российская Федерация, 420111, г. Казань, ул. Чернышевского, д. 17/38

²ООО «Интерлаб», Российская Федерация, 127055, г. Москва, Тихвинский пер., д. 11, стр. 2

*Адрес для переписки: Захаров Юрий Анатольевич, E-mail: Yuri.Zakharov@kpfu.ru

Поступила в редакцию 8 ноября 2014 г., после исправления – 28 декабря 2014 г.

С помощью растровой сканирующей электронной микроскопии исследована поверхность вольфрамового U-образного зонда, применяемого для двухстадийной зондовой атомизации проб в графитовой печи при атомно-абсорбционном анализе. Цель – проследить изменение состояния пробы после ее термической перегонки из печи на зонд и дополнительной термообработки на зонде. Показано, что в ходе первичной атомизации многокомпонентной по матричному составу пробы (суспензии размолотой до 80 мкм золотосодержащей руды), получается конденсатное отложение в виде слоя слипшихся поликристаллических частиц размером не более 1 мкм. После стадии пиролиза на зонде при температуре печи 1500°C это отложение превращается в оплавленную пленку с каплями восстановленных металлов диаметром до 1 мкм. В случае однокомпонентной по матричному составу пробы (водного раствора нитрата палладия) на зонде откладывается монолитная пленка со сгустками и хлопьями из микрокапель палладия размером 50-100 нм. В результате такого фракционирования химический состав пробы упрощается, а так же она компактно локализуется на кончике зонда в пределах 2 мм. Это положительно сказывается на аналитическом сигнале, регистрируемом при второй атомизации конденсата с зонда, погружаемого в графитовую печь.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный анализ, двухстадийная зондовая атомизация, графитовая печь, руда, суспензия, электронная микроскопия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 32-39.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.008

Sample transformation at two-stage probe atomization in graphite furnace for atomic absorption spectrometry

Y.A. Zakharov^{*1}, D.S. Irisov¹, R.R. Haibullin¹, I.B. Chistyakov²

Kazan (Volga region) Federal University, ul. Kremlevskaia, 18, Kazan',
420008, Russian Federation

¹LLC «Atzond», ul. Chernushevskogo, 17/38, Kazan', 420111, Russian Federation

²LLC «Interlab», Tikhvinskii per., 11/2, Moscow, 127055, Russian Federation

*Corresponding author: Yuri A. Zakharov, E-mail: Yuri.Zakharov@kpfu.ru

Submitted 8 November 2014, received in revised form 28 December 2014

The surface of the U-shaped tungsten probe for a graphite furnace atomic absorption analysis with two-stage probe atomization was studied using scanning electron microscopy. The aim of the work was investigation of morphology of the sample after vapor phase transfer from the tube furnace to the tungsten probe and additional thermal treatment on the probe. It is shown for the sample having multicomponent matrix (the slurry of milled up to 80 µm gold ore) that a polycrystalline layer of agglomerated particles of size less than 1 µm is formed on the surface of the probe after primary vaporization. After additional pyrolysis on the probe at the furnace temperature 1500 °C the deposit is modified into an amorphous film and drops of reduced metals with diameter up to 1 µm. In the case of single component matrix (water solution of palladium nitrate) a solid film with clots and flakes of 50-100 nm micro drops of palladium is deposited on the probe. The two stage treatment leads to the simplification of the sample deposit and its localization on the probe

tip within 2 mm. This caused substantial improvement of analytical signal associated with atomization of the deposit from the probe inserted into the graphite furnace.

Keywords: atomic absorption analysis, two-stage probe atomization, graphite furnace, ore, suspension, electron microscopy.

Введение

Определению концентрации микропримесей элементов в различных веществах и материалах с помощью электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью (**ЭТААС**) нередко препятствуют помехи со стороны матрицы пробы. Они проявляются при импульсном испарении пробы в виде чересчур сильного неселективного поглощения и подавления аналитического сигнала. Поэтому пробу перед введением в спектрометр стараются преобразовать в более простую химическую форму. Например, органические вещества (пищевые продукты и т.п.) минерализуют и затем растворяют в воде. Неорганические пробы сложного химического состава (горные породы и т.п.) разлагают кислотами с последующей экстракцией аналита. Дополнительно к этому, помещенную в спектрометр аликвоту подготовленного раствора подвергают пиролизу с применением матричного модификатора [1]. В период становления метода ЭТААС состояние пробы на стенке печи перед финальным шагом атомизации исследовали с привлечением многих независимых методов, в том числе растровой сканирующей электронной микроскопии [2]. Было установлено, что после стадий сушки и пиролиза сухой остаток пробы представляет собой, как правило, микрокристаллиты солей, оксидов, карбидов и других более сложных соединений. Также наблюдаются каплевидные образования как следствие плавления. Эти компоненты распределены на внутренней графитовой поверхности печи или платформы и могут проникать в ее поры и межслойное пространство. Это влияет на кинетику атомизации пробы и, следовательно, на величину и форму аналитического сигнала.

Поскольку химическая подготовка образцов для ЭТААС с традиционной одностадийной атомизацией проб трудоемка и является источником погрешности, нами разработана аппаратура для более экономичных методик анализа с применением двухстадийной зондовой атомизации (**ДЗА**) [3]. Суть состоит в том, что пар пробы после атомизации в печи направляется потоком аргона наружу через дозирующее отверстие навстречу подставленному примерно в двух миллиметрах над ним вольфрамовому зонду с комнатной температурой. Некоторые компоненты, прежде всего атомный пар определяемых элементов, а также их оксиды, карбиды и димеры, конденсируются на кончике зонда, а неконденсирующиеся в этих условиях газы (кислород, оксиды азота, углерода, галогены и т.п.) улетучиваются. После промежуточного очистительного прожига печь нагревают до оптимальной температуры стадии атомизации и погружают

в нее зонд через дозирующее отверстие на глубину 1-2 мм. Для ускорения испарения конденсата по зонду пропускают импульс нагревающего электрического тока. В результате, пар пробы быстро поступает в стабильную по температуре и конвективным потокам аналитическую зону печи.

Преимущества ДЗА уже проиллюстрированы примерами прямого анализа сложных проб в виде: жирных молочных продуктов на Cd и Pb [4]; насыщенных солевых растворов на Cd, Pb и Tl [5]; горных пород и руд на Au и Ag [6, 7]; почв на Cd, Zn, Se, Pb, Si, Fe и Al [8]; донных отложений на As [9]. Это осуществлено на спектрометрах различных фирм Люмэкс (Россия), Perkin Elmer (США), Karl Zeiss Jena и Analytik Jena (Германия). Прямой анализ этих проб с помощью одностадийной атомизации невозможен из-за матричных помех в виде чрезмерного неселективного поглощения и подавления сигнала атомной абсорбции. Тем не менее, для внедрения техники ДЗА в аналитические лаборатории необходимо более подробное изучение всех ее аспектов.

Одним из ключевых процессов ДЗА является преобразование пробы на поверхности зонда. Оно происходит в результате конденсации на зонде высокотемпературных паров анализируемого вещества из струи инертного газа. Исследованию явления конденсации, широко применяемому в различных областях науки и техники, посвящен ряд фундаментальных работ [10-13]. Из них следует, что свойства конденсата зависят от многих параметров, начиная от химического состава паров, особенностей поверхности для конденсации и заканчивая температурными и газодинамическими условиями процесса. Применительно к ЭТААС в работе [14] проведено математическое моделирование улавливания паров на стержневом зонде и получены снимки его поверхности на оптическом микроскопе [15]. В работе [16] исследовали конденсат серебра на подставном медном стержне при выдувании паров аргоном из графитовой трубчатой печи через ее торец. Конец стержня, улавливающий пар, располагали в 10 см от центра печи, то есть гораздо дальше, чем зонд при ДЗА, а другой охлаждали жидким азотом. Плавление образовавшегося конденсата в принципе исключалось, и поэтому его частицы располагались отдельно на поверхности стержня. Тем не менее, была замечена тенденция к агрегации частиц – вокруг разрозненных капель размером 10-50 нм явно концентрировались частички на порядок мельче. Подобных сведений о морфологии пробы на более совершенном для ДЗА U-образном зонде с независимым нагревом [3] пока не получено.

Целью данной работы является исследование с помощью растровой сканирующей электронной микроскопии преобразования вещества потенциально трудных для прямого атомно-абсорбционного анализа проб (руды и металла) на поверхности U-образного вольфрамового зонда при двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи.

Экспериментальная часть

Использовали блок зондовой атомизации Атзонд-1 фирмы Атзонд (Россия), установленный на атомно-абсорбционный спектрометр ContrAA 700 фирмы Analytik Jena (Германия) со стандартной графитовой печью поперечного нагрева. Зонд выполнен из вольфрамовой проволоки толщиной 0.6 мм. На рис. 1 показана подвижная штанга манипулятора с закрепленным на ней зондом (1) и запасным зондом (2).

Для удобства установки зонда на штанге концы вольфрамовой проволоки, из которой он изготовлен, приварены к металлизированной с двух сторон текстолитовой пластине (2). Эта пластина с помощью направляющей вертикальной прорези легко вставляется в промежуток между плоскими латунными электроконтактами и поджимается винтом (3). По проводам (4) подводится электрический ток для нагрева зонда. Основное U-образное тело зонда загнуто вертикально вниз, чтобы электроконтакты находились в стороне от струи паров, бьющей из дозирочного отверстия вверх. Длина штанги регулируется при юстировке кончика зонда относительно дозирочного отверстия. Держатель зонда имеет пластинчатый вертикальный амортизатор (5) на случай промаха зонда в дозирочное отверстие печи при юстировке.

Исследовали два вида проб, явно отличающиеся по сложности химического состава основы. Первая – это водный раствор нитрата палладия высокой концентрации, обычно применяемый в ЭТААС как матричный модификатор. При одностадийной атомизации он позволяет устранять матричные помехи, если количество матрицы не превышает предельного значения для того или иного элемента и типа графитовой печи [17, 18]. Этот модификатор всегда добавляется к пробе в избытке по отношению к определяемому элементу. Поэтому после пиролиза пробы с модификатором аналит атомизируется, испаряясь из матрицы, в которой преобладает палладий. В случаях, когда палладиевый модификатор при одностадийной атомизации не позволяет избавиться от помех, мы рекомендуем перейти к ДЗА. Тогда модификатор вместе с пробой будет перегоняться на зонд, и определяемые элементы вынуждены будут атомизироваться из новой конденсатной матрицы палладия. Поэтому морфологию этой матрицы интересно изучить с помощью электронной микроскопии. Этот пример будет показательным и для анализа других металлов и сплавов на различные микропримеси, поскольку на-

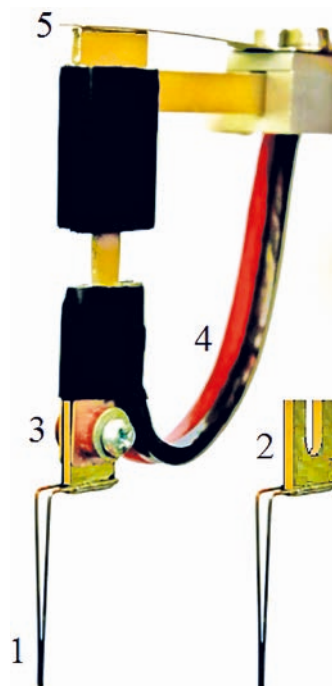


Рис. 1. Штанга манипулятора Атзонд-1 с закрепленным на ней вольфрамовым зондом (1) и запасным зондом с направляющей электроконтактной пластиной (2). (3) – пластинчатые электроконтакты с поджимным винтом, (4) – токоподводящий провод для нагрева зонда и (5) – пластинчатый вертикальный амортизатор штанги

ски этих металлов предварительно растворяются в кислоте и затем вводятся в атомизатор. Известно, что сам палладий относительно инертен к графиту, кислороду и вольфраму. Механизм его атомизации в графитовой печи не очень сложен. Он изучен с применением масс-спектрометрии [19], которая обнаружила в газовой фазе графитовой печи только пар металла. Следовательно, эта проба должна формировать конденсат атомного пара металла на зонде без участия каких-либо соединений палладия. В печь дозировали 10 мкл раствора, содержащего 5 мкг палладия.

Вторая, заведомо более сложная по химическому и минеральному составу, проба – суспензия золотосодержащей руды СЗР-4 ГСО 8816-2006. Суспензию готовили в пластиковой пробирке вместимостью 15 мл с завинчивающейся крышкой разведением навески руды 500 мг царской водкой до 1.5 мл с выдержкой 20 минут, после чего бидистиллированной водой до 10 мл. Такая агрессивная кислотная обработка навесок руды, а также горной породы, почвы или донных отложений необходима для определения золота [7] и очень полезна для других элементов [9]. Она обеспечивает усреднение концентрации аналита по объему приготовленной суспензии, то есть делает каждое дозирование в печь максимально представительным. В печь дозировали 20 мкл суспензии, содержащей 1 мг руды. Именно такая большая по массе навеска матрицы представляет интерес для нашего исследования, так как она близка к предельной навеске, которую

№	Шаг	Температура, °С	Нагрев, °С/с	Выдержка, с	Газ, л/мин	Зонд
1	сушка	90	1000	10	2	○
2	сушка	110	2	5	2	○
3	1-ый пиролиз	300	50	10	0.1	○
4	1-ая атомизация	2100	1500	5	0.1	○
5	1-ая очистка	2450	1500	3	2	○
6	1-е охлаждение	1500	откл.	1	2	○
7	2-й пиролиз	1500	0	10	2	○
8	стабилизация газа	1500	0	5	0	○
9	2-ая атомизация	2300	1500	5	0	○
10	2-ая очистка	2450	500	4	2	○
11	2-е охлаждение	25	откл.	30	2	○

Рис. 2. Температурно-временная программа атомизатора для ДЗА со схематичным указанием положения зонда относительно трубчатой печи на каждом шаге

возможно вносить в графитовый атомизатор данного объема и при этом анализировать с помощью ДЗА.

Температурно-временная программа атомизатора показана на рис. 2 со схематичным указанием положения зонда относительно трубчатой печи на каждом шаге. Программа состоит из типичных шагов высушивания и пиролиза пробы на стенке печи (шаги № 1-3). В это время зонд находится в стороне от дозирочного отверстия печи. Защитным газом служил аргон высокой чистоты. Шаги № 4-5 нужны для первичной атомизации пробы и очистки печи соответственно. Выбранная температура атомизации 2100 °С применима для легко и среднелетучих элементов. На шаге № 6 за счет отключения питающего тока происходит падение температуры печи до 1500 °С. Оно необходимо для дополнительного пиролиза конденсата пробы, например, при определении золота [6, 7] с целью уменьшения неселективного поглощения.

В данном исследовании интерес представляет состояние поверхности зонда после шагов ее термической очистки и охлаждения в потоке аргона

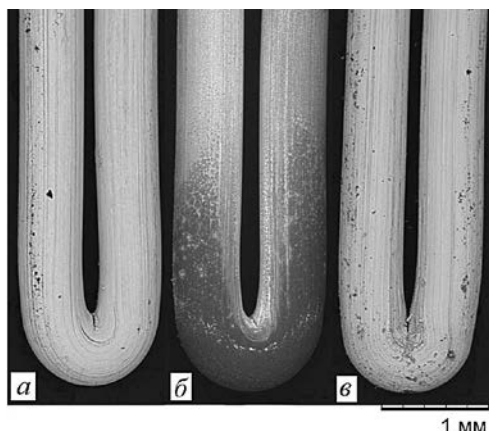


Рис. 3. Изображение кончиков зондов после: а – отжига-очистки, б – конденсации паров руды, в – конденсации паров палладия. Увеличение показано масштабным отрезком

на № 10-11, улавливания на ней паров пробы № 4 и дополнительного пиролиза конденсата пробы на зонде № 7. Поверхность зонда изучали электронным сканирующим микроскопом ТМ3030 фирмы Hitachi (Япония) с энергодисперсионной приставкой для рентгеновского микроанализа Bruker Quantax 70. Снимки получали при ускоряющем напряжении 15 кВ и регистрации обратно рассеянных первичных электронов. Увеличение варьировали от 30 до 10000 крат.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические наблюдения выполнены в режиме регистрации обратно рассеянных первичных электронов. Их коэффициент обратного рассеяния зависит от среднего (эффективного) атомного номера изучаемого материала в точке падения электронного зонда. Поэтому в этом режиме регистрации участки с высоким средним атомным номером имеют светлый контраст изображения, а с более низким средним атомным номером – темный. На рис. 3 показаны концы зондов после стадии очистки (шаг № 10) (а) и конденсации различных проб: руды (б) и палладия (в). В электронном микроскопе очищенная отжигом в графитовой печи поверхность вольфрама видится светлой (а), а прилипшие к ней инородные частицы (вероятно графита) выглядят черными точками. Конденсат паров руды (б), состоящий по большей части из кремния и алюминия, имеет на снимках серый цвет. Хорошо видно, что конденсат в основном сосредоточен на первых двух миллиметрах длины зонда. Это согласуется с расчетом, выполненным в работе [13] и позволяет проводить атомно-абсорбционный анализ в стандартных печах с внутренним диаметром 6 мм при двухмиллиметровом погружении зонда в печь, то есть без перекрывания просвечивающего луча спектрометра. Конденсат паров палладия (в) по контрасту изображения слабо отличается от вольфрама, но обнаруживается в виде шероховатых сгустков на ровной поверхности зонда.

При изготовлении зондов вольфрамовую проволоку приходится сильно изгибать в подогретом состоянии. При недостаточном прогреве иногда происходит расслоение волокон и растрескивание на внутреннем изгибе, которые хорошо заметны на очищенном зонде (рис. 4, а). Снимки на рис. 4, б и в показывают, что конденсат обеих проб не является монолитной пленкой, а представляет собой сросшиеся островки вещества. Конденсат руды образует плотную корку в нижней части зонда.

Сразу после улавливания паров руды зондом на шаге № 4 конденсат пробы представлял собой слой толщиной около 5 мкм из слипшихся крупинок размером менее 1 мкм (рис. 5, а). Для сравнения размеры частиц руды в суспензии составляли в основном 50 мкм, а некоторые достигали 80 мкм [20]. После применения дополнительного пиролиза № 7 образуется корка с пористой, спекшейся

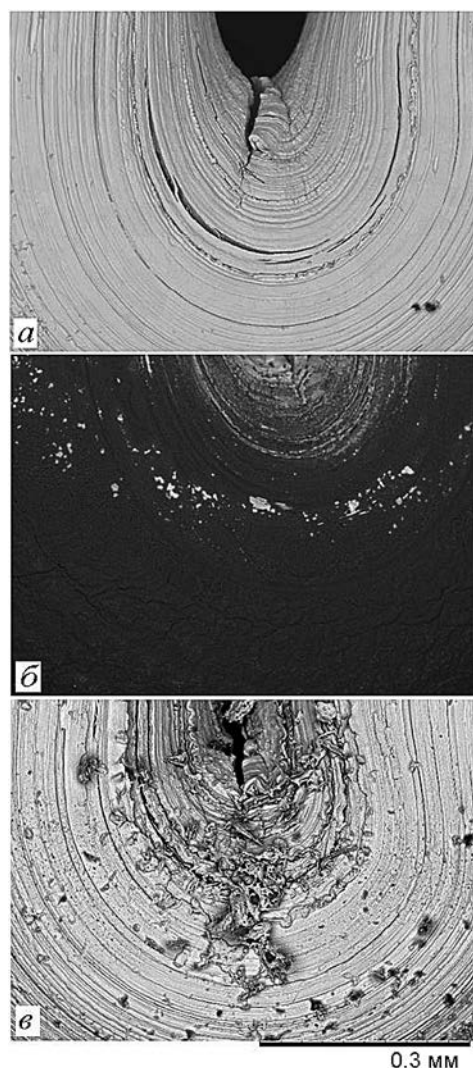


Рис. 4. Изображение поверхности зондов на внутреннем сгибе после: а – отжига-очистки, б – конденсации паров руды, в – конденсации паров палладия. Увеличение показано масштабным отрезком

структурой, показанной на рис. 5, б и в. На кончике зонда в зоне прямого контакта со струей пара наблюдаются густые вкрапления застывших шариков металла с диаметром до 1 мкм (рис. 5, в). Размер шариков уменьшается в направлении зонда. Вероятнее всего такая корка образовалась из-за плавления кварца, а шарики из-за плавления вкрапленных в кварц металлов и восстановления их оксидов.

Конденсат от пробы палладия (см. рис. 6) образован слоем застывшего расплава, равномерно покрывающим вольфрам в нижней части зонда и постепенно переходящим в сгустки на его внутреннем загибе (б), а так же хлопьями различного размера, достигающими в длину 5 мкм с толщиной 0.3–0.5 мкм. По данным рентгеновского микроанализа все эти отложения являются палладием. Хлопья хаотично вздыблены над поверхностью вольфрама, как будто возникли в результате разрыва первоначально сплошной пленки. Этот процесс вполне вероятен, так как кончик зонда на стадии улавливания паров в течение 5 с успевает нагреться до не-

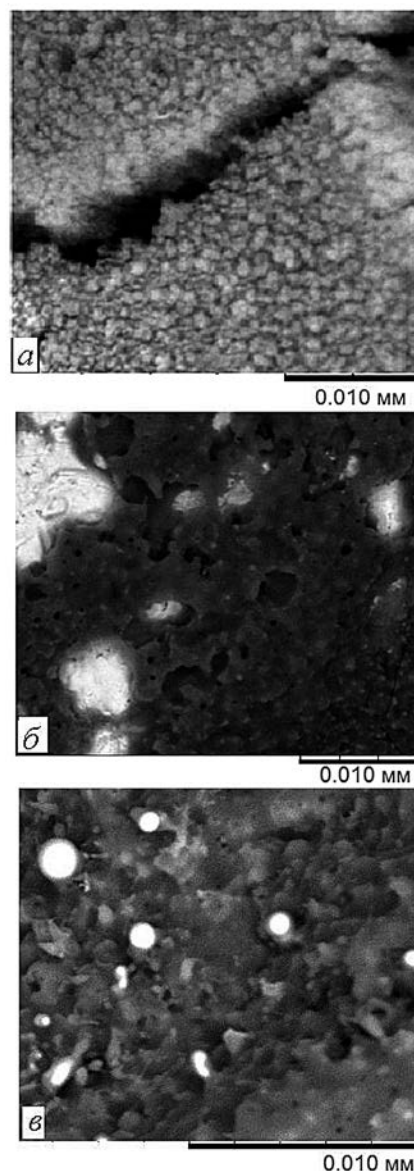


Рис. 5. Изображение конденсата паров руды: (а) – перед стадией дополнительного пиролиза №7; (б, в) – после стадии дополнительного пиролиза № 7 возле внутреннего и внешнего сгибов кончика зонда, соответственно. Увеличение показано масштабными отрезками

скольких сотен градусов в раскаленной до 2100 °С струе аргона, а после этого в нашем случае остывает до комнатной температуры. На рис. 6, в дано изображение одной из таких вздыбленных чешуек палладия. На нем хорошо видна ее структура, образованная множеством застывших и слипшихся мелких капель металла. Размер капель в основном составляет 50–100 нм. Края чешуйки слегка оплавлены. Вероятно, данная чешуйка не успела оплавиться полностью и превратиться в сплошной сгусток металла.

Известно, что при атомизации микрограммовой порции палладиевого модификатора в графитовой печи образуется не только атомный пар, но и облако конденсированных частиц этого металла. Процессы формирования облака таких частиц в условиях атомизатора описаны в [21]. Согласно

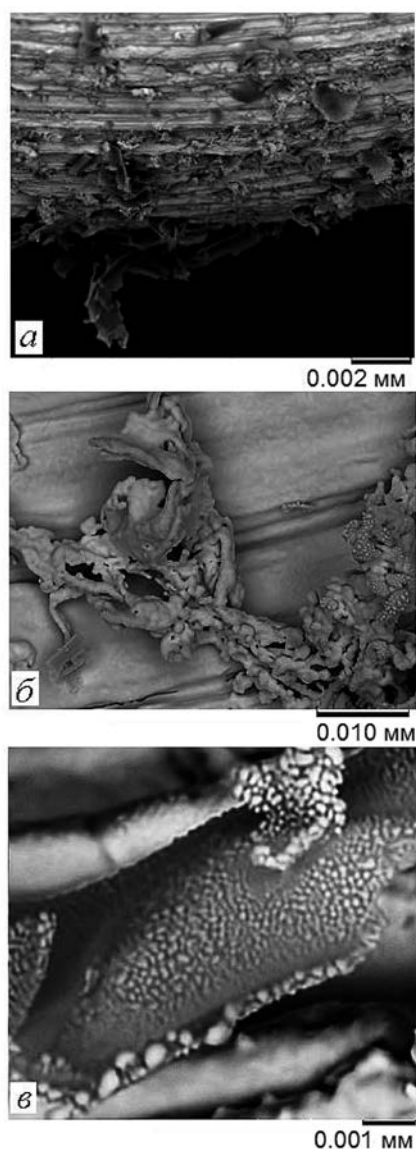


Рис. 6. Изображение структурных особенностей конденсата паров палладия на поверхности зонда. Увеличение показано масштабными отрезками

измерениям, выполненным в работе [22], размеры конденсированных частиц, выдуваемых из электротермических испарителей, варьируются от 0.1 до 1 мкм. В ходе импульсного испарения пробы соотношение между количеством компонент в струе аргона меняется. Очевидно, что пар и частицы взаимодействуют с зондом по-разному. Атомы и молекулы адсорбируются на поверхности вольфрама и постепенно сливаются в сплошную пленку со сгустками. Кластеры и капли налипают на поверхность зонда и оплавляются, обдуваемые горячим потоком аргона. Поэтому слой конденсата достаточно прочно удерживается на зонде и не разрушается при механических перемещениях манипулятора.

Представленные на снимках конденсатные отложения получены при использовании весьма высокой температуры 2100 °С для первичной атомизации исходного вещества. Как показывают эксперименты [7], ее достаточно, чтобы перегнать на

зонд золото. Вместе с золотом из пробы при этих условиях на зонд перегоняются все другие элементы по летучести, не превосходящие золото. Для определения легко летучих элементов типа кадмия, цинка, свинца первичную атомизацию можно проводить при существенно меньших температурах 1600-1800 °С. В этом случае на зонде будет осаждаться гораздо меньшее количество матрицы.

При выборе методики анализа того или иного вещества на содержание следовых элементов аналитик исходит из оценки необходимой чувствительности спектрометра, трудоемкости процедуры пробоподготовки, рисков внесения загрязнений, наличия адекватных стандартных образцов. Результаты, представленные в данной статье, показывают, что арсенал методических подходов может быть расширен за счет ДЗА. Важно, что получено вполне ясное представление о процессе преобразования пробы на зонде и не обнаружено каких-либо причин для возникновения грубых аналитических ошибок.

Выводы

Показано, что использование техники ДЗА обеспечивает глубокое преобразование вещества пробы, упрощающее ее химический состав за счет фракционирования, а также компактную локализацию в центре графитовой печи перед измерением аналитического сигнала при атомно-абсорбционном анализе. Эта техника добавляет к традиционному пиролизу пробы на стенке печи/платформы еще две радикальных термообработки: 1 – первичная атомизация в потоке аргона с принудительным выносом всего вещества пробы из печи, 2 – пиролиз образовавшегося на зонде фракционированного конденсата пробы в потоке аргона из нагретой очищенной печи. В итоге достигается тонкое диспергирование исходных разнородных частиц пробы и перевод их в единую конденсатную матрицу. Публикации по анализу различных веществ свидетельствуют о том, что достигнутая точность и согласованность работы зондового манипулятора и графитового атомизатора гарантируют достаточно высокую повторяемость процессов преобразования пробы на зонде, необходимую для количественного определения концентрации элементов. Процесс происходит в полностью автоматическом режиме за короткое время в гарантированно контролируемых и стерильных с точки зрения риска внесения загрязнений условиях. Это способствует снижению погрешности атомно-абсорбционного анализа. Поэтому ДЗА может быть рекомендован как вариант инструментального окончания при определении следовых элементов в сложных пробах, причем вариант, альтернативный мокрой химической пробоподготовке.

Благодарности

Авторы признательны специалисту ООО «Интерлаб» А. Тюрникову за помощь в подготовке образцов.

Acknowledgements

The authors are grateful to those skilled LLC «Interlab» A. Tyurnikov for assistance in preparing the samples.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009, 782 с.
2. Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А. Фундаментальные исследования электротермической атомизации в аналитической спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1989. Т. 53, № 9. С. 1820-1827.
3. Аппаратно-программный комплекс для атомно-абсорбционной спектрометрии с многостадийной зондовой атомизацией / Ю.А. Захаров [и др.] // Научное приборостроение. 2013. Т. 23, № 4. С. 104-111.
4. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в питьевых молочных продуктах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 3. С. 275-280.
5. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия с двухстадийной зондовой атомизацией и обратной связью по первичному сигналу абсорбции // Ж. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 8. С. 782-789.
6. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 414-422.
7. Прямое определение золота в суспензиях горных пород и руд электротермической атомно-абсорбционной спектрометрией высокого разрешения / Ю.А. Захаров [и др.] // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 4. С. 392-403.
8. Прямой атомно-абсорбционный анализ почв с помощью приставки Атзонд-1 для двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 159-169.
9. Модернизация атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА-915 для выполнения анализа горных пород и донных отложений в виде суспензий / Ю.А. Захаров [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80, № 2. С. 12-17.
10. Морохов И. Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
11. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966. 196 с.
12. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэрла и др. М.: Атомиздат, 1970. 472 с.
13. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках М.: Металлургия, 1988. 326 с.
14. Компьютерное моделирование двухстадийной атомизации в графитовых печах для аналитической атомной спектрометрии / Ю.А. Захаров [и др.] // Ж. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 8. С. 790-798.

15. Динамика фракционной конденсации вещества на зонде для спектрального анализа / Ю.А. Захаров [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105, № 5. С. 744-749.
16. Langer D., Holcombe J. Thermophoretic Collection and Analysis of Submicrometer Ag Particles Emitted from a Graphite Tube-Type Electrothermal Vaporizer // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 582-588.
17. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. Palladium Nitrate - Magnesium Nitrate Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Part 5. Performance for the Determination of 21 Elements // J. Anal. At. Spectrom. 1992. V. 7. P. 1257-1271.
18. Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А. Влияние матрицы на атомную абсорбцию в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом // Журнал прикладной спектроскопии. 2003. Т. 70, № 6. С. 835-839.
19. Mechanisms of selenium vaporization with palladium modifiers using electrothermal atomization and mass spectrometric detection / D.L. Styris [et al.] // Anal. Chem. 1991. V. 63, № 5. P. 508-517.
20. [Электронный ресурс]: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/Standards-obr/Catalog-2013.pdf> сайт Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (дата обращения: 01.07.2014).
21. Kantor T. Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry // Spectrochim. Acta. 1988. V. 43B. P. 1299-1320.
22. Sparks C.M., Pinkston T.L., Holcombe J.A. Particle size distribution of sample transported from an electrothermal vaporizer to an inductively coupled plasma mass spectrometer // Spectrochim. Acta. 1993. V. 48B. P. 1607-1615.

REFERENCES

1. Pupyshv A.A. Atomno-absorbtsionnyi spectral'nyi analiz [Atomic absorption spectral analysis]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009. 782 c. (in Russian).
2. Gil'mutdinov A.K., Zakharov Y.A. [Fundamental investigations of electrothermal atomization for analytical spectroscopy]. Izv. AN USSR. Ser. Fizicheskaya [Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics], 1989, vol. 53, no. 9, pp. 1820-1827 (in Russian).
3. Zakharov Y.A., Haibullin R.R., Irisov D. S., Sadykov M. F., Gainutdinov A. R. [Hardware-software complex for atomic absorption spectrometry with multistage probe atomization]. Nauchnoe priborostroenie [Scientific instrumentation], 2013, vol. 23, no. 4, pp. 104-111 (in Russian).
4. Zakharov Y.A., Kokorina O.B., Hasanova S.I., Irisov D.S., Haibullin R.R. [Direct atomic absorption determination of lead and cadmium in the liquid milk foods using double-stage probe atomization in the graphite furnace] Analitika i kontrol' [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 3, pp. 275-280 (in Russian).
5. Zakharov Y.A., Kokorina O.B. Electrothermal atomic absorption spectrometry with two-step probe atomization and primary absorption signal feedback. J. of Analytical Chemistry, 2012, vol. 67, no. 8, pp. 706-713. doi: 10.1134/S1061934812080084.
6. Zakharov Y.A., Okunev R.V., Hasanova S.I., Irisov D.S., Haibullin R.R. [Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace]. Analitika i kontrol' [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 4, pp. 414-422 (in Russian).
7. Zakharov Y.A., Irisov D.S., Okunev R.V., Musin R.Kh., Haibullin R.R. [Direct determination of gold in suspensions of rock and ore reference materials using electrothermal

- high resolution atomic absorption spectrometry]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2014, vol. 18, no. 4, pp. 392-403 (in Russian).
8. Zakharov Y.A., Kokorina O.B., Grigoryan B.R., Okunev R.V., Irisov D.S., Haibullin R.R., Sadykov M.F., Gainutdinov A.R. [Direct atomic absorption analysis of soils with accessory atzond-1 for double-stage probe atomization in the graphite furnace]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 2, pp. 159-169 (in Russian).
 9. Zakharov Y.A., Okunev R.V., Haibullin R.R., Irisov D.S., Sadykov M.F. [Modernization of MGA-915 Atomic Absorption Spectrometers for Analysis of Rocks and Sediments as Suspensions]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory], 2014, vol. 80, no. 2, pp. 12-17 (in Russian).
 10. Morokhov I.D., Trusov L.I., Lapovok V.N. *Fizicheskie iavleniya v ul'tradispersnykh sredakh* [Physical phenomena in ultra-dispersed substances]. Moscow, Energoatomizdat, 1984. 224 pp. (in Russian).
 11. Hirth J.P., Pound G.M. *Condensation and evaporation—nucleation and growth kinetics*. England, Pergamon Press, 1963. 190 p.
 12. Powell K. et al. eds. *Osazhdenie iz gazovoi fazy [Sedimentation from a gas phase]*. Moscow, Atomizdat, 1970. 472 p. (in Russian).
 13. Ilev B.M., Trusov L.I., Holmyanskiy V.A. *Strukturnye prevrashcheniya v tonkikh plenkakh* [Structural transformations in thin films]. Moscow, Metallurgiya, 1988. 326 p. (in Russian).
 14. Zakharov Yu.A., Kokorina O.B., Lysogorskiy Yu.V., Staroverov A.E. Computer simulation of two-step atomization in graphite furnaces for analytical atomic spectrometry. *J. of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, no. 8, pp. 790-798. doi: 10.1134/S1061934812060214.
 15. Zakharov Yu.A., Kokorina O.B., Lysogorskiy Yu.V., Sevastianov A.A. Dynamics of fractional condensation of a substance on a probe for spectral analysis. *Optics and Spectroscopy*. 2008, vol. 105, no. 5, pp. 680-685. doi: 10.1134/S0030400X08110064.
 16. Langer D., Holcombe J. Thermophoretic collection and analysis of submicrometer Ag particles emitted from a graphite tube-type electrothermal vaporizer. *Anal. Chem.* 1999, vol. 71, pp. 582-588. doi: 10.1021/ac9805089
 17. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. Palladium Nitrate - Magnesium Nitrate Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Part 5. Performance for the Determination of 21 Elements. *J. Anal. At. Spectrom.* 1992, vol. 7, pp. 1257-1271. doi: 10.1039/JA9920701257
 18. Voloshin A. V., Gil'mutdinov A. Kh., Zakharov Yu. A. Influence of the matrix on the atomic absorption of a transversely heated graphite atomizer. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2003, vol. 70, no. 6, pp. 942-947. doi: 10.1023/B:JAPS.000016315.45853.4a
 19. D.L. Styris, L.J. Prell, D.A. Redfield, J.A. Holcombe, D.A. Bass, V. Majidi. Mechanisms of selenium vaporization with palladium modifiers using electrothermal atomization and mass spectrometric detection. *Anal. Chem.* 1991, vol. 63, no. 5, pp. 508-517. doi: 10.1021/ac00005a024.
 20. Federal state budgetary institution of science A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. Available at: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/Standarts-obr/Catalog-2013.pdf> (accessed 01 July 2014).
 21. Kantor T. Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*. 1988, vol. 43B, pp. 1299-1320. doi: 10.1016/0584-8547(88)80171-X.
 22. Sparks C.M., Pinkston T.L., Holcombe J.A. Particle size distribution of sample transported from an electrothermal vaporizer to an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Spectrochim. Acta*. 1993, vol. 48B, pp. 1607-1615. doi: 10.1016/0584-8547(93)80146-L.